

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

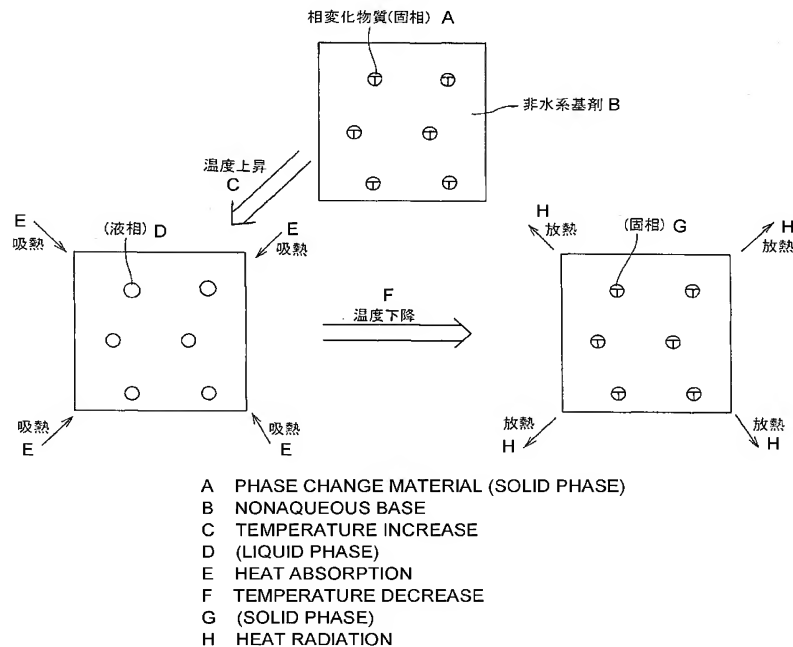
(10) 国際公開番号  
WO 2005/068581 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 5/08, 5/02, (72) 発明者; および  
H01M 8/04 // B60L 11/18 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西井 幹人  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000443 (NISHII, Mikito) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市ト  
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 11 日 (11.01.2005) ヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 新  
(25) 国際出願の言語: 日本語 井 博之 (ARAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊  
(26) 国際公開の言語: 日本語 田市 トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi  
(30) 優先権データ: (JP). 阪井 敦 (SAKAI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒6008813 京  
特願2004-005955 2004 年 1 月 13 日 (13.01.2004) JP 都府京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地 京都サ  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI ーク株式会社 K R I 内 Kyoto (JP). 近藤 満 (KONDO,  
KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 Mitsuru) [JP/JP]; 〒6008813 京都府京都市下京区中  
1 番地 Aichi (JP). 堂寺南町 1 3 4 番地 京都サ  
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒 ーク株式会社 K R I  
1050001 東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町 MT 内 Kyoto (JP).  
ビル 19 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COOLANT AND COOLING SYSTEM

(54) 発明の名称: 冷却液および冷却システム



(57) Abstract: Disclosed is a coolant composed of a nonaqueous base. A phase change material may be dispersed in the nonaqueous base; or a highly heat conductive material may be dispersed or dissolved in the nonaqueous base. This coolant serves as a nonaqueous coolant for fuel cell stacks which is excellent in heat transmission characteristics.

(57) 要約: 非水系基剤からなる冷却液であり、該非水系基剤に対して、相変化物質を分散させたり、高熱伝達性物質を分散又は溶解させても良い。燃料電池スタック用の冷却液として伝熱特性に優れた非水系の燃料電池用の冷却液を提供する。

WO 2005/068581 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 冷却液および冷却システム

## 5 技術分野

本発明は、冷却液、および冷却液を用いた冷却液システムに関する。より詳細には、燃料電池用、特に車両搭載用燃料電池用冷却液、および燃料電池の冷却システムに関する。

## 10 背景技術

一般的に、燃料電池のスタックは複数の単電池の積層構造体であり、数層の単電池から構成されるサブスタック毎にスタック（単電池）を冷却するための冷却板が介装されている。冷却板内部には冷却液通路が形成されており、その冷却液通路を冷却液が流れることによってスタックが冷却される。このように、燃料電池の冷却液は、発電を実行しているスタック内、すなわちサブスタック間を循環するため、スタック外部への漏電および冷却液の抵抗に起因する発電効率の低下（エネルギーロスの軽減）を防止するために高い絶縁性能が要求される。これら絶縁性能の確保、冷却効率の確保等の要求を満たすため、従来技術では純水が冷却液として用いられてきた。これら要求の他に、燃料電池スタック用冷却液には、冷却板の製品寿命を長く維持するために防錆性も要求される。この要求に対しては、一般的に、冷却板に防錆性の高いステンレス材料を用いたり、特開平 2 - 2 1 5 7 2 号公報に開示されているように冷却液中に鉄イオンを添加することによって対処されてきた。

25 しかしながら、このような従来の対処方法は、いわゆる固定式、設置型の中・大型燃料電池、常時作動型の燃料電池に対しては効果を奏し得るが、例えば、車両に搭載される燃料電池といった非設置型の小型の燃料電池、間欠作動型の燃料電池に対しては必ずしも有効であるとはいえなかった。

例えば、間欠運転型、非設置型の燃料電池の場合、冷却液は非動作時に周囲温度にまで低下するため、周囲温度が氷点下以下となる条件下では不凍性を備えることが要求される。冷却液が凍結した場合には、冷却板等を含む冷却回路が損傷を受けることがあるからである。また、冷却回路が損傷を受けた場合には、燃料電池がその機能を十分に発揮しないおそれがある。

ここで、不凍性を考慮した場合、例えば、冷却液として、内燃機関冷却用の冷却液を不凍性冷却液として使用することが考えられ得る。ところが、内燃機関冷却用の冷却液は本質的に電気の発生しない部分において用いられるため、低導電性が考慮されておらず、極めて高い電気導電率を有している。一方、燃料電池スタックの冷却管には電気が流れているため、冷却液の電気伝導率が高いと燃料電池で生じた電気が冷却液へと流れ、電気を損出する。したがって、燃料電池スタックを冷却する冷却液としては不適當である。

また、車両搭載用等の非設置型の燃料電池の場合には、冷却回路を含む燃料電池システムの軽量化は重要な克服課題である。したがって、軽量化の観点から、今後は冷却板、熱交換器等に、例えば、アルミニウム材料をはじめとする熱伝導性の高い軽金属が用いられることが予想される。これら軽金属は、一般的に、ステンレス材料ほど高い防錆性を有しておらず、したがって、冷却液自身が防錆性を有することが要求される。

そこで、本発明者らは、特開 2001-164244 号として、水を含む基剤と、前記冷却液の導電率を低導電率にて維持するとともに前記冷却液の水素イオン指数をほぼ中性に維持する防錆添加剤とを含む冷却液を出願した。この防錆添加剤としては、弱アルカリ性添加剤、弱酸性添加剤、またはノニオン系物質である。ノニオン系物質として、クエルセチン等の糖類およびアルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤を開示した。

発明の開示

特開 2001-164244 号の冷却液は、燃料電池スタック用の冷却液として低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を備えるものである。しかし、現行の燃料電池自動車は伝熱特性の観点から、水系の冷却液を絶縁性の対応として、導電率が上昇した場合に交換するか、イオン交換樹脂等

5 等を車両に装備し、イオン性生成物の除去を行っている。又、初期の部品からの溶出物による導電率の上昇を抑えるため、冷却系部品内部を部品組み付け前に純水で洗っている。

このように、現行の冷却液は水系であるため、電気自動車の高電圧安全基準（ $500\Omega/V$ ）が満足できないため、絶縁抵抗値を常に監視し、緊急時には高電圧部を遮断するシステム等の他の安全装置との併用が必要である。又、初期の部品からの溶出物による導電率の上昇を抑えるため、組み付け前の冷却系部品内部の洗浄に要する費用も大きかった。更に、該冷却液は添加剤の殆どがイオン性であるため、車両冷却系に搭載されたイオン交換樹脂によって添加剤も除去され、防食性に問題があった。また、中性

10 性である糖類やノニオン系界面活性剤にも欠点がある。糖類は、液中に分散した状態にあるため、低温での安定性が悪く、沈殿物が生成し、冷却系への詰まりや、シールへのかみ込みによる水漏れの可能性がある。ノニオン系界面活性剤は、表面張力が小さく起泡性が大きいいため、キャビテーションが発生する。

20 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、燃料電池スタック用の冷却液として伝熱特性に優れた非水系の燃料電池用の冷却液を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、第 1 に、本発明の冷却液は、非水系基剤からなる。具体的には、非水系基剤は、粘度が  $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下である有機系、シリコン系及びフロン系液体から選択される 1 種以上である。

25

又、本発明の冷却液は、非水系基剤に対して、相変化物質を分散させたものである。ここで、相変化物質（PCM: Phase Change Material）とは、物質が固体から液体、液体から固体に変化する際に発生する潜熱を利用し、見かけの比熱を向上させるものである。尚、相

変化物質がマイクロカプセル化されて非水系基剤中に分散させると、分散安定性が向上する。

又、本発明の冷却液は、非水系基剤に対して、高熱伝達性物質を分散又は溶解させたものである。

- 5 本発明の冷却液は、燃料電池用として好適に用いられる。特に、車両搭載用燃料電池（F C H V）用として好適に用いられる。

第2に、本発明は、上記の冷却液と不活性ガスとが封入されている冷却回路とを備える燃料電池の冷却システムである。この冷却システムにより、低導電性、防錆性、高熱伝達性および不凍性を有することができる。また、  
10 冷却回路中の冷却液の品質の劣化を長期にわたり防止することができる。

本発明では、冷却液を非水系とすることで、絶縁抵抗値を常に監視するシステムが必要ない。又、導電率の上昇を抑えるために組み付け前に冷却系部品内部を洗浄する必要がある。

## 15 図面の簡単な説明

- 第1図は、相変化物質（P C M : P h a s e C h a n g e M a t e r i a l）の作用の模式図を示す。第2図は、相変化物質をマイクロカプセル化する反応の模式図を示す。第3図は、各非水基剤について相変化物質の有無による比熱の対比を示す。第4図は、各非水基剤について相変化物質の有無による熱伝導率の対比を示す。第5図は、アルキルベンゼンについてフラーレンの有無による熱伝導率の対比を示す。第6図は、種々の相変化物質の融点での比熱の対比を示す。第7図は、本発明の実施例が適用され得る燃料電池スタック冷却システムの構成図である。第8図は、単電池20の積層構造を示す分解斜視図である。ここで、各符号は以下を示す。  
20 10...燃料電池、12...スタック、20...単電池、21...空気極、22...燃料極、23...マトリックス、24...セパレータ、30...冷却セパレータ、32...外部冷却回路、34...冷却回路、40...端部セパレータ、50...中央セパレータ、62、63...リブ、81、82...冷却液孔、83、84...燃料ガス孔、85、86...酸化ガス孔、87...溝。

発明を実施するための最良の形態

本発明の冷却液に用いられる非水系基剤としては特に限定されず、粘度が  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であるものが好ましい。具体的には、アルキルベンゼン、ジメチルシリコン、パーフルオロカーボン等が好ましく例示される。

第1図に、相変化物質 (PCM: Phase Change Material) の作用の模式図を示す。非水系基剤中の相変化物質は常温で固体であるが、温度が上昇すると、相変化物質が固体から液体に変化する。この際、周囲より吸熱することにより、温度上昇に要する熱量を多くする。

また、温度が下降すると、相変化物質が液体から固体に変化する。この際、周囲に放熱することにより、温度下降に要する熱量を多くする。このように、相変化物質の相変化に伴う潜熱を利用し、冷却液の見かけの比熱を向上させる。

本発明では、融点が  $150^\circ\text{C}$  以下である相変化物質を  $5 \mu\text{m}$  以下に微細化し、非水系基剤へ均一に分散させる。

相変化物質の具体例としては以下のものが挙げられる。

(1) 無機塩:

$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoF}_5$ 、 $\text{NbF}_5$ 、 $\text{OsF}_5$ 、 $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OsCl}_5$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiI}_4$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

O、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等。

5 (2) パラフィン系：

オクタデカン、エイコサン、テトラコサン、トリアコンタン等。

(3) 有機酸：

ラウリン酸、ミリスチン酸、ポリミチン酸、ステアリン酸等。

(4) ポリマー：

10 ポリグリコール、ポリエチレン等。

(5) 糖類：

リボース、エリスリトール、マンニトール、ガラクトール、ペンタエリスリトール等。

第2図に、相変化物質をマイクロカプセル化する場合の反応の模式図を示す。反応開始剤を含む相変化物質を非水系基剤中に分散させた後、シランカップリング剤、フッ素系モノマー、無機粒子への吸着性を有する反応性乳化剤等のカプセル化成分を混合し、攪拌して放置する。相変化物質界面にこれらカプセル化成分が吸着し、相変化物質中の反応開始剤により反応させて、相変化物質表面をコーティングする。

20 高熱伝達物質は非水系基剤へ均一に分散又は溶解させる。これにより、上記相変化物質と同様に、見かけの比熱を向上させる作用がある。

相変化物質をマイクロカプセル化するカプセル化成分の具体例としては以下のものが挙げられる。

(1) シランカップリング剤：

25 シランカップリング剤は無機物質と親和性があるため、無機粒子界面に吸着し、そこに存在する水と反応して、高分子化する。問題として高分子化する場合にエタノールなどのアルコールが生成し、フッ素溶媒中に残るあるいは無機物質に取り込まれる。このためエタノールの除去は、蒸留により除去する。



(2) フッ素系モノマー：

冷媒のパーフルオロカーボンに溶解する二重結合を有するフッ素系モノマーを用いる。これを、パーフルオロカーボン中で重合させる。界面で重合させる手段として、PCM粒子側に重合開始剤を入れて乳化させ、その後

5 にフッ素系モノマーを溶解させて、粒子界面で重合させる。

(3) 無機粒子への吸着性を有する反応性乳化剤：

無機粒子の乳化時に、無機粒子への吸着性を有する乳化剤を配合することにより、乳化時に重合反応を起こさせる。

高熱伝達物質の具体例としては、マグネシア、炭化ケイ素、フラーレン

10 等が挙げられる。ここで、フラーレン類(C<sub>60</sub>等)は、トルエン等のある特定の有機溶剤に溶解する。その溶液を利用して、クロマトグラフィ等により99%以上の純度まで精製され、例えば株式会社マツボーから市販されている。

以下、本発明に係る冷却液について、実施例および比較例を参照して説

15 明する。

非水系基剤であるアルキルベンゼン(実施例1)、ジメチルシリコーン(実施例2)、及びパーフルオロカーボン(実施例3)を用いた。又、上記相変化物質である水酸化バリウム8水和物を、非水系基剤であるアルキルベンゼン(実施例4)、ジメチルシリコーン(実施例5)、及びパーフルオロカーボン(実施例6)にそれぞれ分散させた。更に、上記高熱伝達物質であるフラーレンを、アルキルベンゼン(実施例7)に分散又は溶解させた。

20 比較のため、エチレングリコール水溶液(比較例)を用いた。

第1表に、実施例1～7と比較例の導電率、比熱等の諸物性を示す。ここで、導電率は、試験対象の冷却液中に2本の電極を投入し、これら電極

25 間における電流の流れ易さを計測する試験であり、その方法は当業者にとって周知である。又、第3～5図に、第1表の結果を、各非水基剤について相変化物質の有無を対比して図示した。

第 1 表

	実施 例 1	実施例 2	実施例 3	実施 例 4	実施例 5	実施例 6	実施 例 7	比較例
非水基 剤	アル キル ベン ゼン	ジメチ ルシリ コーン	パーフ ルオロ カーボ ン	アル キル ベン ゼン	ジメチ ルシリ コーン	パーフ ルオロ カーボ ン	アル キル ベン ゼン	エチレ ングリ コール 水溶液
分散・ 溶解物 質	なし			$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			フラ ーレ ン	-
同上濃 度 (w t %)	-	-	-	30	30	30	1	50
導電率 ( $\mu\text{S}$ /cm)	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-8}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-8}$	$<10^{-6}$	1
熱伝導 率 (W/ m $\cdot$ K)	0.135	0.13	0.063	0.238	0.231	0.121	0.145	0.42
比熱 (kJ /kg $\cdot$ K)	1.82	1.8	1.05	10	10.1	7.4	-	3.6
凍結温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-80	-	-	-80	$<-60$	-43	-80	-35

第 1 表及び第 3 ～ 5 図の結果より、非水基剤を用いることによって導電率を大幅に低下させることが出来ることが分る。更に、非水基剤に相変化物質や高熱伝達物質を分散又は溶解させることによって、熱伝導率及び比熱が飛躍的に増加させることが出来ることが、実施例 1 と実施例 4 の比較、  
5 実施例 2 と実施例 5 の比較、実施例 3 と実施例 6 の比較から明らかである。

これにより、実施例 1 ～ 7 の冷却液は、低導電性、高熱伝達性および不凍性を備えており、燃料電池スタック用の冷却液として好適であることが分かる。

以下、いくつかの相変化物質について、その見掛け比熱と熱伝導度を示す。第 2 表は、30 体積％に相変化物質を分散させた場合の見掛け比熱（ $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ ）である。同じく、第 3 表は、30 体積％に相変化物質を分散させた場合の熱伝導度（ $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ）である。又、第 6 図に、相変化物質融点での比熱を対比して示した。  
10

15 第 2 表

	—	ステアリン酸	ポリグリコール	D-リボース	酢酸 Mg	水酸化 Ba
アルキルベンゼン	1.82	5.00	5.20	7.60	7.10	8.60
ジメチルシリコーン	1.80	5.10	5.30	7.70	7.10	8.70
PFC	1.05	3.10	3.20	4.70	4.50	5.80
水	4.19	6.40	6.50	8.60	6.10	9.30
水／エチレングリコール	3.60	5.90	5.00	8.10	7.60	8.90

第 3 表

	—	ステアリ ン酸	ポリグリ コール	D — リ ボース	酢 酸 M g	水酸化 B a
アルキルベンゼン	0 . 1 3 5	0 . 1 6 0	0 . 1 6 1	0 . 1 6 1	0 . 1 9 9	0 . 2 0 1
ジメチルシリコー ン	0 . 1 3 0	0 . 1 5 5	0 . 1 5 7	0 . 1 5 7	0 . 1 9 3	0 . 1 9 4
P F C	0 . 0 6 3	0 . 0 8 7	0 . 0 8 7	0 . 0 8 7	0 . 0 9 9	0 . 0 9 9
水	0 . 6 1 0	0 . 4 6 3	0 . 4 6 8	0 . 4 6 8	0 . 6 0 2	0 . 6 9 7
水／エチレングリ コール	0 . 4 2 0	0 . 3 5 8	0 . 3 6 2	0 . 3 6 2	0 . 5 1 5	0 . 5 2 5

- 5 第 2 表、第 3 表及び第 6 図の結果より、他の相変化物質についても非水基剤に分散させることによって、比熱や熱伝導性が飛躍的に増加し、冷却液として有効であることが分る。

[相変化物質のカプセル化]

- 10 水酸化バリウム 8 水和物粒子を分散させたフロン冷媒にシランカップリング剤を入れると、初期は 2 相分離している（浮いている）が、攪拌することにより、カップリング剤は無機粒子に界面に吸着される。その後、55℃程度の温度にすると、カップリング反応の発熱が確認された。

- 15 上記手法で作成した「フッ素オイル：パーフルオロカーボン＋PCM 30 vol % Ba (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O」の冷却液に関して過熱繰返し試験を行った後に PCM の粒径を測定した。その結果、マイクロカプセル無しでは PCM 粒径が大きく 2 山に分散していた。これに対して、マイクロカプセル化した PCM では粒径 0.304 μm に単一の分散があった。

これは、非水基剤にPCMを分散させた冷却液では、加熱と冷却を繰り返す使用環境下や長期保存時にPCMの合一により、PCMの粒径が大きくなり沈殿が生成する問題が、PCMをマイクロカプセル化することにより防止出来ることを意味する。

5 [燃料電池のスタック冷却システム]

次に、上記冷却液を冷媒として備える燃料電池のスタック冷却システムについて第7図および第8図を参照して説明する。第7図は本発明の実施の形態が適用され得る燃料電池スタック冷却システムの構成図である。第8図は、単電池20の積層構造を示す分解斜視図である。

- 10 第7図において、燃料電池10のスタック12は積層配置された複数の単電池20から構成されている。単電池20は空気極21、燃料極22、空気極21および燃料極22に挟まれたマトリックス（電解質）23、燃料極22および空気極21の外側面に配置される緻密質カーボン製のセパレータ24を備えている。そして、この単電池20が数層積み上げられる
- 15 毎にセパレータ24上にアルミニウム製の冷却セパレータ30が配置される。

- 本実施例において、セパレータ24は、端部セパレータ40、中央セパレータ50のいずれかとして構成されている。冷却セパレータ30およびこれらのセパレータ40、50は、積層面が正形状である板状に形成さ
- 20 れている。冷却セパレータ30、端部セパレータ40および中央セパレータ50には、その周辺部の2カ所（第3図中の上部両隅）に、断面が円形の冷却液孔81、82が形成されている。この冷却液孔81、82は、上記スタックを形成した際、スタックを積層方向に貫通する冷却液の流路を形成する。また、上記三種類のセパレータの積層面の各辺の縁付近には、
- 25 それぞれの辺に沿って、細長い一対の燃料ガス孔83、84および一対の酸化ガス孔85、86が形成されている。この燃料ガス孔83、84および酸化ガス孔85、86は、スタックを形成した際、水素を含有する燃料ガスおよび酸素を含有する酸化ガスの流路を、スタックの積層方向に貫通して形成する。

この冷却セパレータ 30 は、冷却液通路を介して外部冷却回路 32 と接続され、冷却セパレータ 30 を含めて冷却回路 34 が構成される。冷却セパレータ 30 の片面（第 8 図中裏面側）には、対向する酸化ガス孔 85, 86 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 63 が形成されている。リブ 63 は、スタックを形成した際には隣接する空気極 21 との間に酸化ガス流路を形成する。また、冷却セパレータ 30 の他面（図 8 中正面側）には、既述した冷却液孔 81, 82 間を連絡する葛折状の溝 87 が形成されている。スタックを形成する際には、冷却セパレータ 30 は、端部セパレータ 40 と隣接し、このとき溝 87 は、端部セパレータ 40 のフラットな面との間で冷却液路を形成する。

端部セパレータ 40 の片面（第 8 図中正面側）には、対向する燃料ガス孔 83, 84 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 62 が形成されている。リブ 62 は、スタックを形成した際には隣接する燃料極 22 との間に燃料ガス流路を形成する。端部セパレータ 40 の他面（第 8 図中裏面側）は、溝構造のないフラットな面となっている。

中央セパレータ 50 の片面（第 8 図中正面側）には、対向する燃料ガス孔 83, 84 間を連絡する複数の平行な溝状のリブ 62 が形成されている。リブ 62 は、スタックを形成した際には隣接する燃料極 22 との間に燃料ガス流路を形成する。中央セパレータ 50 の他面（第 8 図中裏面側）には、対向する酸化ガス孔 85, 86 間を連絡し、リブ 62 と直交する複数の溝状のリブ 63 が形成されている。リブ 63 は、スタックを形成した際には、隣接する空気極 21 との間に酸化ガス流路を形成する。

なお、上記セパレータ 24（40、50）は、緻密質カーボンによって形成することとしたが、導電性を有する他の部材によって形成することとしてもよい。例えば、剛性および伝熱性を重視して、銅合金やアルミニウム合金などの金属で形成してもよい。

冷却回路内の冷却液には、上記冷却液（すなわち、実施例 1～7 の冷却液）が用いられており、また、これら冷却液を冷却回路 34 内に封入する際には、不活性ガス、例えば、窒素ガスが共に封入される。したがって、

冷却回路 3 4 内の空気および冷却液中の溶存酸素は窒素ガスにて置換され、溶存酸素に起因する冷却液の劣化が防止される。このことは、上記実施例における試験結果によって裏付けられる。

- 5 以上、実施例に基づき本発明に係る燃料電池冷却液を説明してきたが、上記した実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。

また、第 7 図および第 8 図の燃料電池スタック冷却システムの構成図は例示であり、不活性ガスと共に封入される本発明の冷却液を冷却回路の冷媒として備える冷却システムであればこれに限られない。

- 10 更に、上記各実施例においては、特に、冷却板を含む冷却回路にアルミニウム材料が用いられることを想定した。しかしながら、冷却回路に他の材料が用いられることを妨げるものでない。

#### 産業上の利用可能性

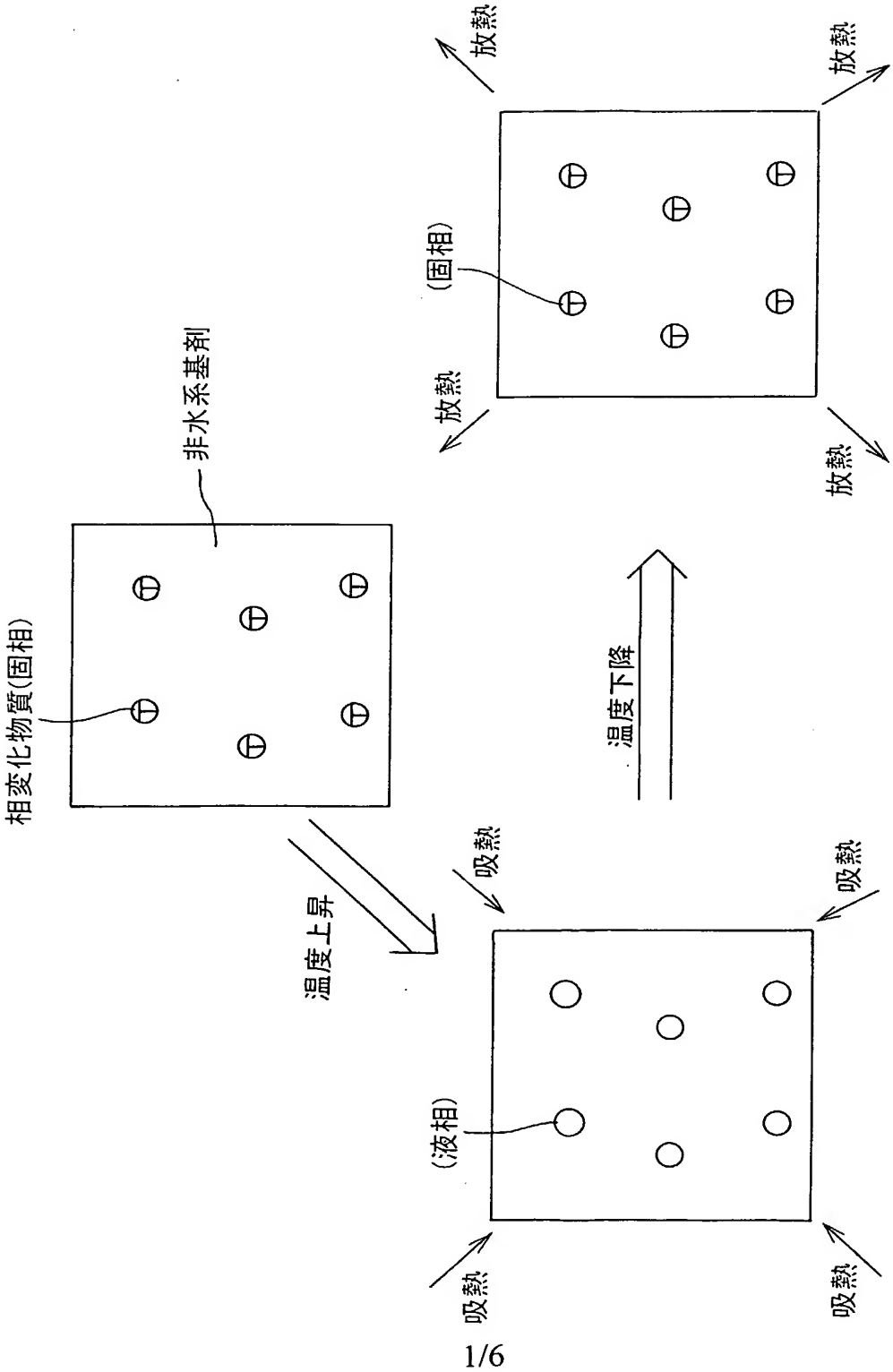
- 15 本発明のように、非水系基剤からなる冷却液、又は非水系基剤と相変化物質や高熱伝導物質からなる冷却液は、低導電性、高熱伝達性および不凍性を備えたものであり、特に燃料電池用冷却液として有用である。

## 請 求 の 範 囲

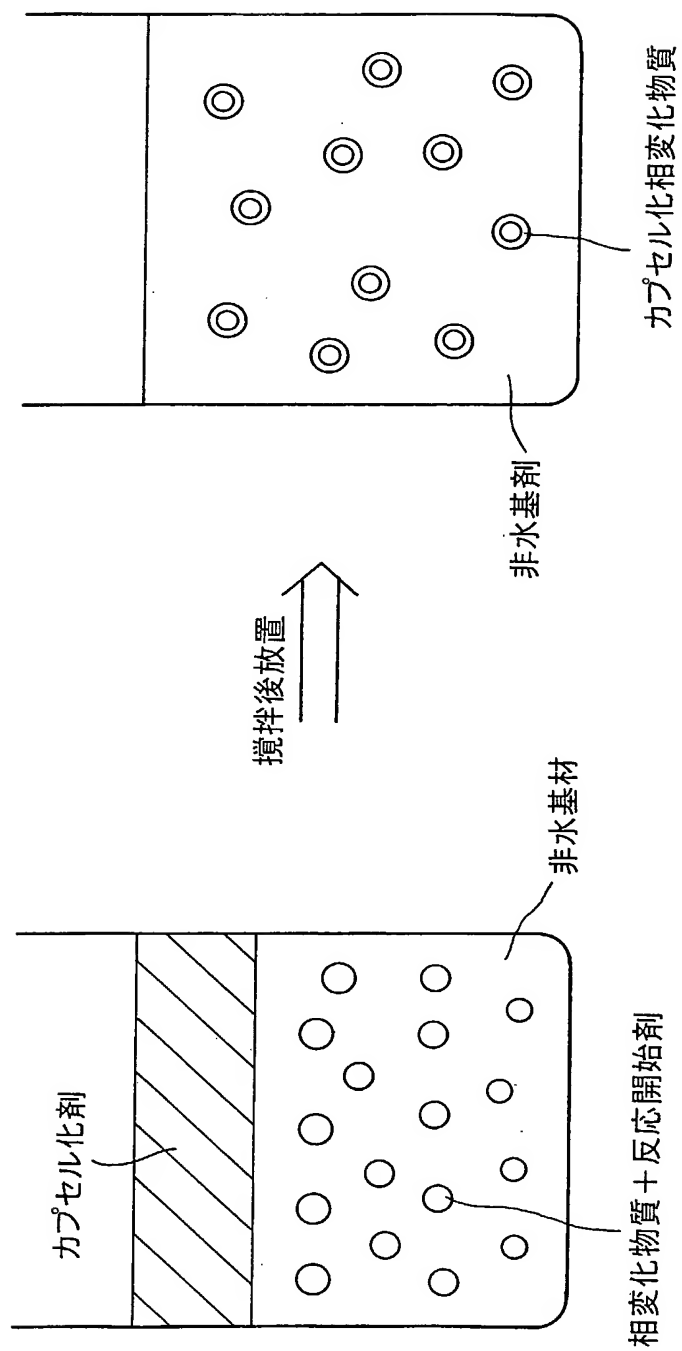
1. 非水系基剤からなる冷却液。
2. 前記非水系基剤は、粘度が  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である有機系、シリコーン系及びフロン系液体から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の冷却液。
3. 前記非水系基剤に対して、相変化物質を分散させたことを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項に記載の冷却液。
4. 前記相変化物質がマイクロカプセル化されて前記非水系基剤中に分散させたことを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の冷却液。
5. 前記非水系基剤に対して、高熱伝達性物質を分散又は溶解させたことを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項に記載の冷却液。
6. 請求の範囲第 1 から 5 項のいずれかに記載の冷却液が燃料電池用であることを特徴とする燃料電池用冷却液。
7. 請求の範囲第 1 から 5 項のいずれかに記載の冷却液が車両搭載用燃料電池用であることを特徴とする車両搭載用燃料電池用冷却液。
8. 請求の範囲第 1 から 5 項のいずれかに記載の冷却液と不活性ガスとが封入されている冷却回路とを備える燃料電池の冷却システム。



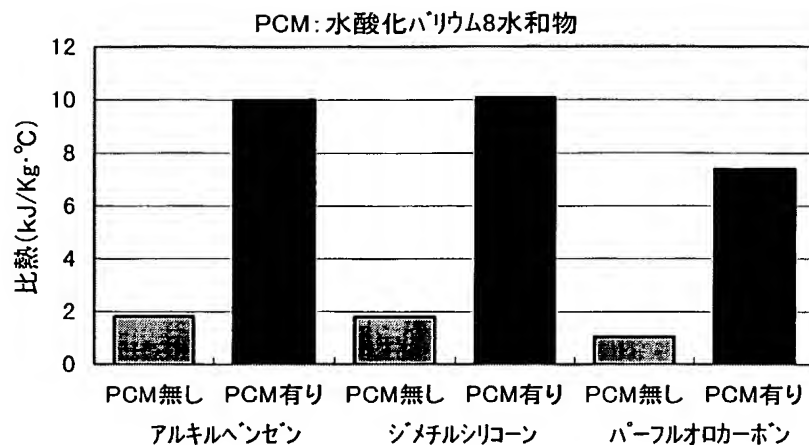
第1図



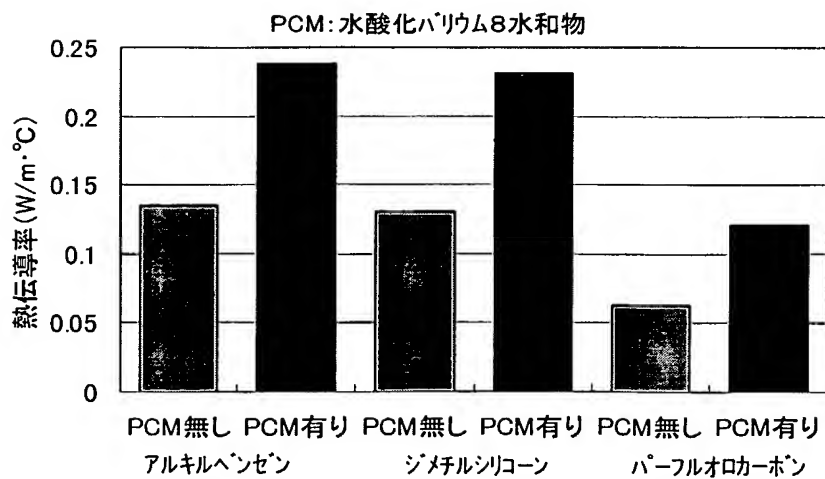
第2図



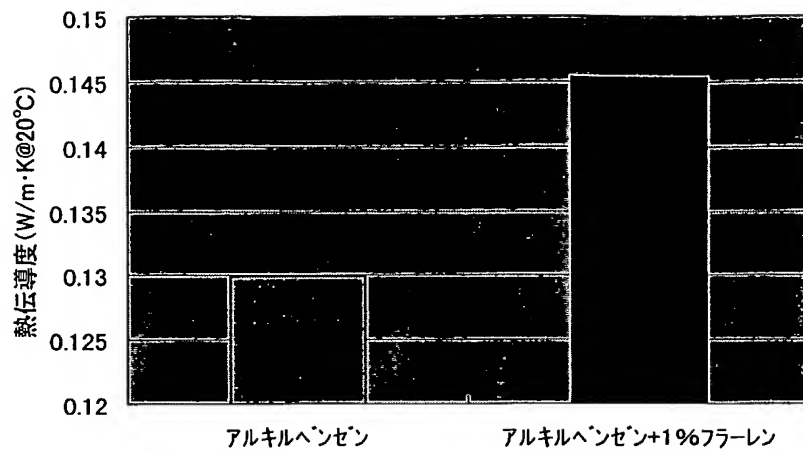
## 第3図



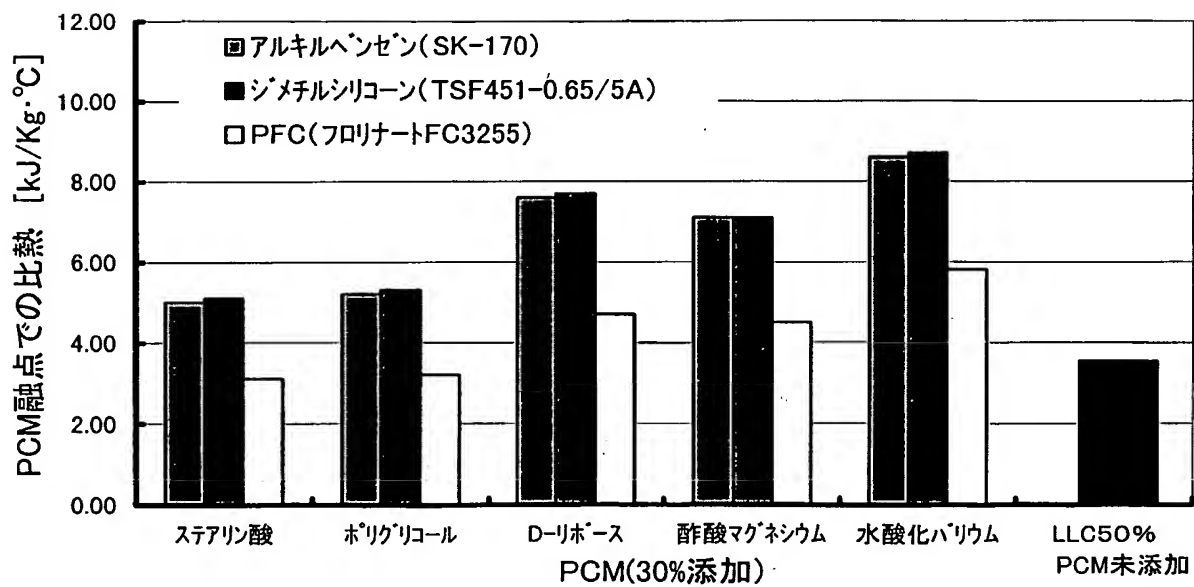
## 第4図



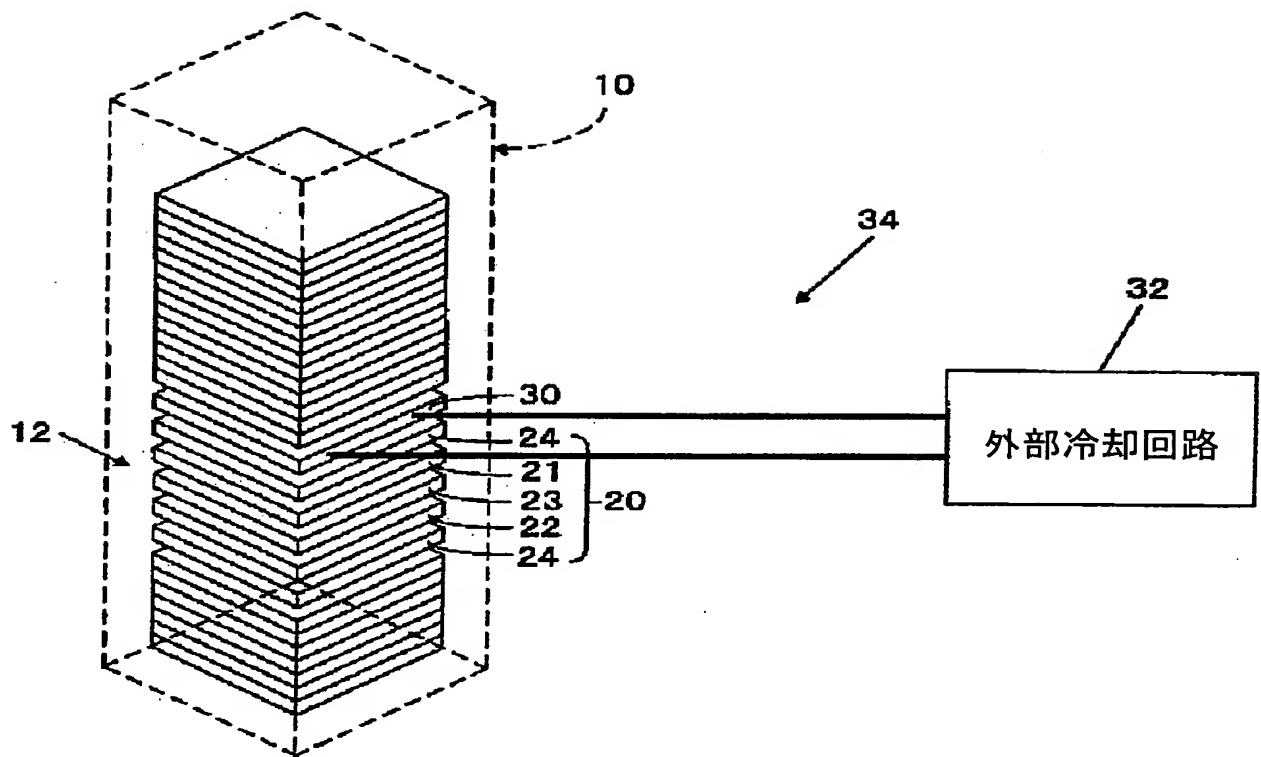
第5図



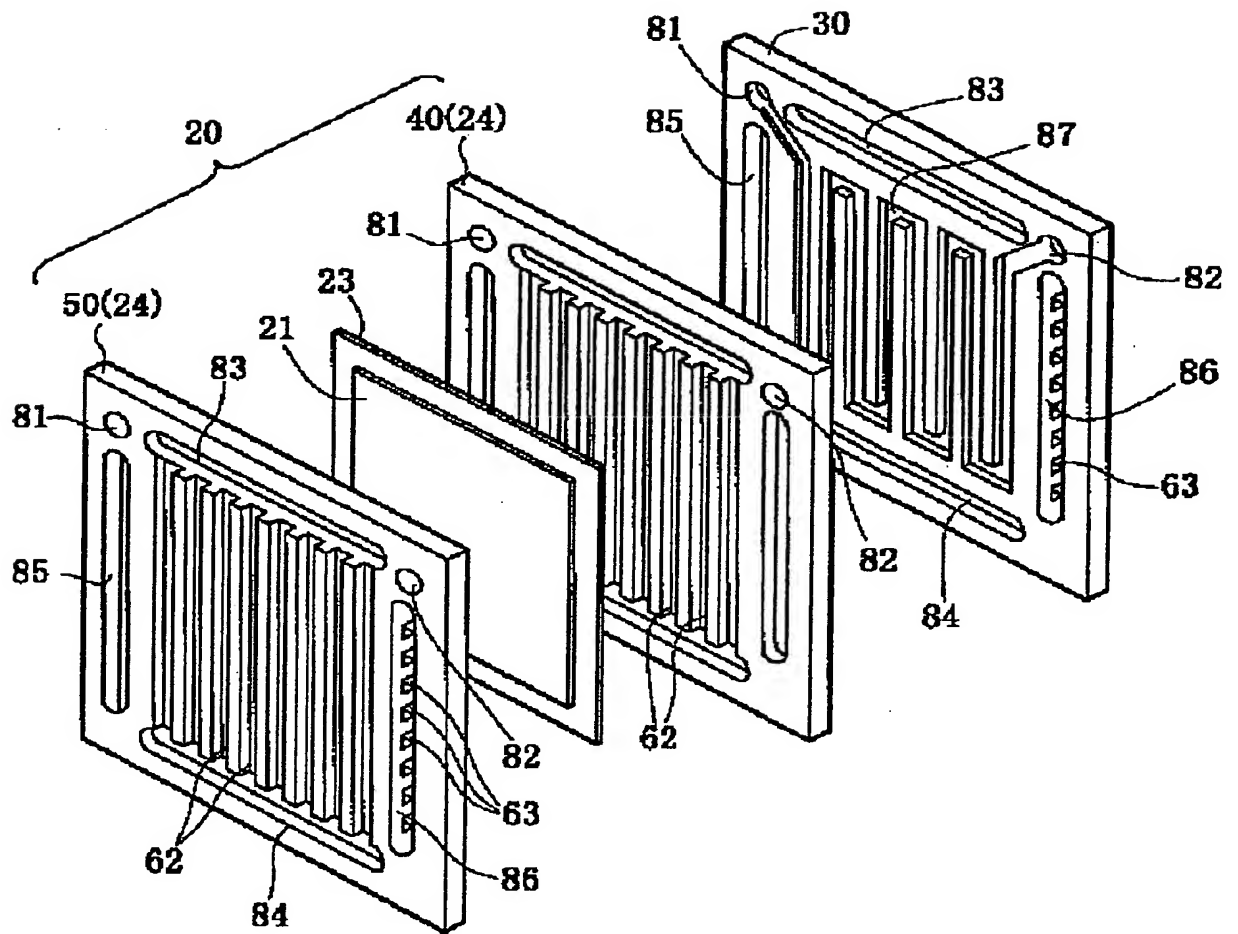
第6図



第7図



第8図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000443

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K5/08, 5/02, H01M8/04//B60L11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K5/00-5/20, H01M8/04-8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2002/012413 A2 (HRL LABORATORIES, LLC), 14 February, 2002 (14.02.02), Claims; pages 1, 4 to 7 & AU 200180976 A & US 6447692 B1 & EP 1307532 A2 & JP 2004-517971 A	1-4, 6 5, 7, 8
X Y	WO 2003/004944 A2 (MATEREALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH (MER) CORP.), 16 January, 2003 (16.01.03), Claims; page 6, lines 3 to 4 & UA 2002/100578 A1 & EP 1373430 A2 & US 6695974 B2 & JP 2004-538349 A	1, 2, 5 3, 4, 6-8
X Y	JP 3352716 B2 (Toshiba Corp.), 20 September, 2002 (20.09.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0025] & US 5344721 A & JP 05-283091 A	1, 2 3-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000443

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-190313 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. No. [0007]; examples (Family: none)	1, 2 3-8
Y	JP 2001-164244 A (Toyota Motor Corp.), 16 June 2001 (16.06.01), Claims; Par. Nos. [0003], [0085] & WO 2001/23495 A1 & EP 1262535 A1	8



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K5/08, 5/02, H01M8/04 // B60L11/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K5/00-5/20, H01M8/04-8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2002/012413 A2 (HRL LABORATORIES, LLC) 2002.02.14, 請求の 範囲, 第1頁, 第4-7頁	1-4, 6
Y	&AU 200180976 A &US 6447692 B1 &EP 1307532 A2 &JP 2004-517971 A	5, 7, 8
X	WO 2003/004944 A2 (MATEREALS AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH (MER) CORPORATION) 2003.01.16, 請求の範囲, 第6頁第3-4行	1, 2, 5
Y	&US 2002/100578 A1 &EP 1373430 A2 &US 6695974 B2 &JP 2004-538349 A	3, 4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9732

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3352716 B2 (株式会社東芝) 2002. 09. 20, 特許請求の範囲, 【0003】, 【0025】	1, 2
Y	&US 5344721 A      &JP 05-283091 A	3-8
X	JP 2002-190313 A (富士電機株式会社) 2002. 07. 05, 特許請求の範囲, 【0007】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2
Y		3-8
Y	JP 2001-164244 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 06. 19, 特許請求の範囲, 【0003】, 【0085】 &WO 2001/23495 A1      &EP 1262535 A1	8